

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKANO, KOJI

ONO, ISAO

MARUYAMA, HITOSHI

YAMAUCHI, JUNNOSUKE

OKAYA, TAKUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KURARAY CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59198112

APPL-DATE: September 20, 1984

INT-CL (IPC): B41M005/18, B41M005/18 , D21H001/32 , D21H001/38

US-CL-CURRENT: 503/209

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thermal recording sheet having water resistance and the barrier property against an org. solvent under a usual manufacturing condition and excellent in color developability and the storage stability of a developed color image, by containing modified PVA and a specific resin being a water-resistance imparting agent in a thermal color forming component layer as a binder or applying both of them onto said layer.

CONSTITUTION: Polyvinyl alcohol (PVA) containing a silyl group in the molecule thereof and one or more of a melamine/formaldehyde resin, a urea/formaldehyde resin or a polyamide/epoxy resin being a water-resistance imparting agent are containing in a thermal color forming component layer or applied to said layer. The content of the silyl group in modified PVA is 0.01~10mol% in a molecule as a monomer unit. The polymerization degree of modified PVA is 300~3,000 and the saponification degree thereof is 70~100mol. As the water-resistance imparting agent, the melamine/formaldehyde resin, the urea/formaldehyde resin or the polyamide/epoxy resin are suitable.

COPYRIGHT: (C)1986, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-74887

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/18

D 21 H 1/32  
1/38

識別記号

1 0 1

1 1 1

庁内整理番号

7447-2H

7447-2H

7199-4L

7199-4L

④ 公開 昭和61年(1986)4月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 感熱記録用シート

⑭ 特 願 昭59-198112

⑮ 出 願 昭59(1984)9月20日

⑯ 発 明 者 高 野 紘 治 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑯ 発 明 者 小 野 功 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑯ 発 明 者 丸 山 均 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑯ 発 明 者 山 内 淳 之 介 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑯ 発 明 者 岡 谷 卓 司 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑰ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 倉敷市酒津1621番地  
 ⑱ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感熱記録用シート

## 2. 特許請求の範囲

(1) 感熱発色成分層を支持基体上に設けた感熱記録用シートにおいて、分子内にシリル基を含む変性ポリビニルアルコール及び耐水化剤としてメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂またはポリアミド-エポキシ樹脂の1種または2種以上を該感熱発色成分層中に含有せしめるか、または該層上に付与せしめることを特徴とする感熱記録用シート。

(2) 分子内にケイ素を含む変性ポリビニルアルコールがビニルエステルと分子内にシリル基を含むオレフィン性不飽和単量体との共重合体のケン化物である特許請求の範囲第1項記載の感熱記録用シート。

(3) 変性ポリビニルアルコールが分子内にシリル基を含む単量体単位を0.01~10モル%含有する特許請求の範囲第1項記載の感熱記録用

シート。

(4) 変性ポリビニルアルコールが分子内にシリル基を含む単量体単位を0.1~5モル%含有する特許請求の範囲第1項記載の感熱記録用シート。

(5) 分子内にシリル基を含む変性ポリビニルアルコールと耐水化剤との重量配合比率が変性ポリビニルアルコール100部に対し耐水化剤(固形分換算)が1~50部である特許請求の範囲第1項記載の感熱記録用シート。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は耐水性、耐溶剤性および発色性に優れた感熱記録用シートに関し、更に詳しくは感熱発色成分層を支持基体上に設けた感熱記録用シートに於いて、該感熱発色成分層中または該層上に、分子内にシリル基を含む変性ポリビニルアルコール及び耐水化剤としてメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂またはポリアミド-エポキシ樹脂の中の1種又は2種以上を

含有する、耐水性、耐溶剤性および発色性に優れた感熱記録用シートに関する。

通常無色または淡色のロイコ染料と有機酸、フェノール化合物の如き電子受容体とバインダー等を支持基体上に設け、熱を加えることにより発色させる感熱記録用シートはファクシミリ、コンピュータ端末機、電卓用プリンター、医療計測機あるいはPOSなどのバーコードラベルその他の用途に広く用いられている。

#### 従来の技術

従来、クリスタルバイオレットラクトンのような無色または淡色の発色性ラクトン化合物とフェノール化合物のような酸性化合物とを水溶性バインダーとともに支持基体上に塗布し、感熱記録用シートを製造することは公知である。そして従来水溶性バインダーとしては、ポリビニルアルコール(以下PVAと略記する)、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ステレン-マレイン酸共重合体あるいはデンプン等の水溶性高分子が用いられ、中でもPVAは接

着性能が優れているため広く使用されている。

しかしながらこのような水溶性バインダーを用いて製造された感熱記録用シートの場合、発色性ラクトン化合物と酸性化合物との相溶および反応によつて得られる発色画線は湿気あるいは有機溶剤に対して不安定であり水と接触したり、塩ビ系合成皮革中の可塑剤等と接触すると発色部分は退色、消失しやすいという欠点をもつていた。

このような欠点を克服する方法として特公昭58-33117号、特公昭58-33119号、特公昭58-33839号、特公昭59-30555号に見られる如く、ホルマリン、グリオキサール、ジアルデヒド澱粉、グルタルアルデヒド、アルデヒド化ポリアクリルアミド、四ホウ酸アルカリ金属塩等の耐水化剤を水溶性バインダーと併用する方法が知られている。その他特開昭58-191194号、特開昭58-193189号に示された如く、PVA自体に架橋性を持たせ耐水性を向上させようとする事も提案されている。

#### 発明が解決しようとする問題点

しかしながらPVAとジアルデヒドとを反応させPVAを十分耐水化するためには100℃以上の高温で熱処理することが必要であり、一方100℃以上の高温にすると発色性ラクトン化合物と酸性化合物との相溶、反応による発色が発生するためこのような高温による熱処理を採用することは不可能で実際には低温で熱処理しなければならず、結果として不十分な耐水性しか得られないという問題点を有しており、また架橋性のPVAを用いる方法も高温での熱処理は必要ではないが、最近のPOS等に要求される厳しい耐水性、耐溶剤性の要求性能を必ずしも十分に満足させるものではなかった。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者らはかかる現状に鑑み、上記欠点を改良すべく鋭意研究した結果、<sup>感</sup>熱発色成分層を支持基体上に設けた感熱記録用シートにおいて、分子内にシリル基を含む変性PVA及び耐水化剤としてメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂またはポリアミド-エポキシ

樹脂の1種または2種以上を該感熱発色成分層中にバインダーとして含有せしめるか、または該層上に付与せしめることにより、高温熱処理という特別な条件をとくに採用せずとも、通常の製造条件下において高い耐水性および有機溶剤に対する高いバリアー性が得られ、かつ発色性も良好で発色画線の保存性にすぐれた感熱記録用シートが得られることを見出し本発明を完成するに到つた。

以下に本発明について更に詳細に説明する。

本発明で使用される分子内にシリル基を含有する変性PVAは分子内にシリル基を含むものであればいずれでもよいが、分子内に含有されるシリル基がアルコキシル基あるいはアシロキシル基あるいはこれらの加水分解物であるシラノール基又はその塩等の反応性置換基を有しているものが特に好ましく用いられる。

かかる変性PVAの製造方法としては、①PVAあるいはカルボキシ基又は水酸基を含有する変性ポリ酢酸ビニルに、シリル化剤を用いて後変性によりシリル基を導入する方法、②ビニルエステ

ルとシリル基含有オレフィン性不飽和単量体との共重合体をケン化する方法、③シリル基を有するメルカプタンの存在下でビニルエステルを重合することによつて得られる末端にシリル基を有するポリビニルエステルをケン化する方法が挙げられる。

PVAあるいは変性ポリ酢酸ビニルにシリル化剤を用いて後変性する方法においては例えば、シリル化剤と反応しない有機溶媒、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、エーテル又はアセトンなどにシリル化剤を溶解させ、該溶液中に粉末状PVAあるいは上記変性ポリ酢酸ビニルを攪拌下に懸濁させ、常温～シリル化剤の沸点の範囲の温度においてシリル化剤とPVAあるいは上記変性ポリ酢酸ビニルを反応させることによつてあるいは更にアルカリ触媒等によつて酢酸ビニル単位をケン化することによつてシリル基含有変性PVAを得ることができる。

後変性において用いられるシリル化剤としては、トリメチルクロルシラン、ジメチルジクロルシラ

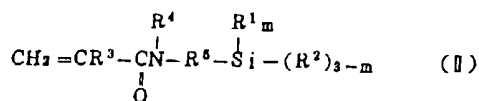
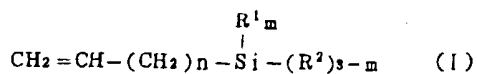
ン、メチルトリクロルシラン、ビニルトリクロルシラン、ジフェニルジクロルシラン、トリエチルフルオルシラン等のオルガノハロゲンシラン、トリメチルアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシランなどのオルガノシリコンエステル、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどのオルガノアルコキシシラン、トリメチルシラノール、ジエチルシランジオール等のオルガノシラノール、N-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノアルキルシラン、トリメチルシリコンイソシアネート等のオルガノシリコンイソシアネート等が挙げられる。

シリル化剤の導入率すなわち変性度は用いられるシリル化剤の量、反応時間によつて任意に調節することができる。また得られるシリル基含有変性PVAの重合度、ケン化度は用いられるPVAの重合度、ケン化度あるいは上記変性ポリ酢酸ビニルの重合度およびケン化反応によつて任意に調節することができる。

またビニルエステルとシリル基含有オレフィン

性不飽和単量体との共重合体をケン化する方法においては、例えば、アルコール中においてビニルエステルとシリル基含有オレフィン性不飽和単量体とをラジカル開始剤を用いて共重合せしめ、しかる後に該共重合体のアルコール溶液にアルカリあるいは酸触媒を加えて該共重合体をケン化せしめることによつてシリル基含有変性PVAを得ることができる。上記の方法において用いられるビニルエステルとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ギ酸ビニル等が挙げられるが経済的にみて酢酸ビニルが好ましい。

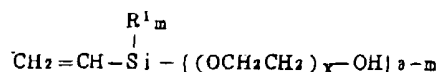
また上記の方法において用いられるシリル基含有オレフィン性不飽和単量体としては次式(I)で示されるビニルシラン、(II)で示される(メタ)アクリルアミド-アルキルシランが挙げられる。



[ここでnは0～4、mは0～2、R<sup>1</sup>は炭素数1～5のアルキル基(メチル、エチルなど)、R<sup>2</sup>は炭素数1～40のアルコキシ基またはアシロキシ基(ここでアルコキシ基、アシロキシ基は酸素を含有する置換基を有していてもよい)、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>4</sup>は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、R<sup>5</sup>は炭素数1～5のアルキレン基または連鎖炭素原子が酸素もしくは窒素によつて相互に結合された2箇の有機残基をそれぞれ示す。なおR<sup>1</sup>が同一単量体中に2個以上存在する場合はR<sup>1</sup>は同じものであつてもよいし、異なるものであつてもよい。またR<sup>2</sup>が同一単量体中に2個以上存在する場合も、R<sup>2</sup>は同じものであつてもよいし、異なるものであつてもよい。]

式(I)で示されるビニルシランの具体例としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス-(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、

ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルジメチルアセトキシシラン、ビニルイソブチルジメトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリヘキシロキシシラン、ビニルメトキシジヘキシロキシシラン、ビニルトリオクテロキシシラン、ビニルジメトキシオクテロキシシラン、ビニルメトキシジオクテロキシシラン、ビニルメトキシジラウロキシシラン、ビニルジメトキシラウロキシシラン、ビニルメトキシジオレイロキシシラン、ビニルジメトキシオレイロキシシラン、更には一般式



(ここで  $R^1$ ,  $m$  は前記と同じ、 $x$  は 1 ~ 20 を示す) で表わされるポリエチレングリコール化ビニルシラン等が挙げられる。

また式(II)で表わされる(メタ)アクリルアミド-アルキルシランの具体例としては例えば、3

トリメトキシシラン、N,N-ジメチル-N-トリメトキシシリルプロピル-3-(メタ)アクリルアミド-プロピルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-トリメトキシシリルプロピル-2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロピルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

また本発明において使用される変性PVAを製造するにあつてビニルエステルとシリル基含有オレフィン性不飽和単量体との共重合を行なうにあつては上記2成分以外にかかる単量体と共重合可能な他の不飽和単量体、例えばステレン、アルキルビニルエーテル、パーサテック酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、エチレン、プロピレン、 $\alpha$ -ヘキセン、 $\alpha$ -オクテン等のオレフィン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和酸、及びそのアルキルエステル、アルカリ塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸含有単量体及びそのアルカリ塩、トリメチル-3-(1-(メタ)アクリルアミド-1,

-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリ( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルエチルトリメトキシシラン、N-(2-(メタ)アクリルアミド-エチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリアセトキシシラン、2-(メタ)アクリルアミド-エチルトリメトキシシラン、1-(メタ)アクリルアミド-メチルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルジメチルメトキシシラン、3-(N-メチル-(メタ)アクリルアミド)-プロピルトリメトキシシラン、3-( (メタ)アクリルアミド-メトキシ)-3-ハイドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-( (メタ)アクリルアミド-メトキシ)-プロピ

1-ジメチルプロピル)アンモニウムクロリド、トリメチル-3-(1-(メタ)アクリルアミド-プロピル)アンモニウムクロリド、1-ビニル-2-メチルイミダゾールおよびその4級化物等のカチオン性単量体等を少割合で存在させることも可能である。

またシリル基を有するメルカプタンの存在下でビニルエステルを重合することによつて得られる末端にシリル基を有するポリビニルエステルをケン化する方法においては、例えばビニルエステルをラジカル開始剤を用いて重合せしめる際、シリル基を有するメルカプタンを重合系に一括または分割あるいは連続して添加し、重合系中にシリル基を有するメルカプタンを存在せしめ、メルカプタンへの連鎖移動によつて末端にシリル基を有するポリビニルエステルを生成せしめた後、該ポリビニルエステルのアルコール溶液にアルカリあるいは酸触媒を加えて該ポリビニルエステルをケン化せしめることによつてシリル基を有する変性PVAを得ることができる。

本方法で用いられるシリル基を有するメルカプタンとしては3-(トリメトキシシリル)-プロピルメルカプタン、3-(トリエトキシシリル)-プロピルメルカプタン等が使用しうる。本方法で変性PVAを製造するにあつては②の方法で用いられるビニルエステルと共重合可能な不飽和単量体を少割合で存在させることも可能である。

以上分子中にシリル基を含有する変性PVAについて詳しく説明したが、これらのうち、工業的製造の容易性の点で後変性によるものより共重合によるものの方が好ましい。また、共重合による変性PVAのうちでは、(I)式で示されるシリル基含有オレフィン性不飽和単量体との共重合体ケン化物が、水溶液の粘度安定性、アルカリ性水溶液とした場合のアルカリに対する安定性、あるいは被膜化した場合の耐水性の点で優れており好ましく用いられる。一方、(II)式で示されるシリル基含有オレフィン性不飽和単量体との共重合体ケン化物は、水溶液の粘度安定性、アルカリに対する安定性の点では(I)式で示されるシリル基含有

オレフィン性不飽和単量体との共重合体ケン化物より若干劣るが、水溶液が発泡しにくい、あるいは被膜化した場合の有機溶剤に対するバリアー性の点ではより優れた性能を発揮しうるという特徴を有しており、場合によつては好ましく用いられる。

上記の3方法により得られる変性PVAの変性度、すなわち変性PVA中のシリル基含有量は目的に応じて適宜選択されうるが、通常分子内にシリル基を含有する単量体単位として0.01~10モル%、好ましくは0.1~5モル%である。また変性PVA(後変性PVAおよび共重合による変性PVAとも)の重合度は通常300~3000、好適には500~3000、さらに好適には1000~3000、またケン化度は70~100モル%の範囲から選ばれる。

また本発明における耐水化剤としては、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂またはポリアミド-エポキシ樹脂が適当で、これらは一般に市販されているもので良く、

これらのうちの1種または2種以上を併用したものをを用いることができる。

そして分子内にシリル基を含む変性ポリビニルアルコールと上記の耐水化剤との重合配合比率は、シリル基を含む変性ポリビニルアルコール100部に対し耐水化剤(固形分換算)が1~50部、好ましくは5~30部が好適である。1部未満では効果がなく、50部以上では皮膜が弱く使用出来ない。

本発明の感熱記録用シートにおける感熱発色成分としては発色性物質およびこれと加熱時反応して発色せしめる顕色性物質の2成分が代表的なものとしてあげられる。感熱発色成分のうち発色性物質としては発色性ラクトン化合物が代表的なものとしてあげられる。発色性ラクトン化合物としては、加熱時酸性化合物と反応して発色しうるものであればよく、例えばトリフェニルメタン系、トリフェニルメタンフタリド系、フルオラン系、ロイコオーラミン系、スピロピラン系等の各種のロイコ化合物が挙げられる。また感熱発色成分の

うち顕色性物質としては一般に70℃以上で液化または気化して、前記ロイコ化合物と反応して発色させる性質をもつた酸性化合物であればよく、例えば4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシアセトフェノン、2,2'-ジアセトキシフェニル、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4,4'-エチレンジフェノール、4,4'-エチレンビス(2-メチルフェノール)等のフェノール系化合物が挙げられる。

本発明の感熱記録用シートに使用される支持基体としては上質紙、中質紙、コート紙等の紙あるいはプラスチックフィルム、フィルムラミネート紙、織布シートなどが挙げられる。

次に本発明の感熱記録用シートに関し、具体的に発色性ラクトン化合物とフェノール化合物を用

いた感熱記録用シートの一般的な製造方法について説明する。発色性ラクトン化合物とフェノール化合物は別々に粉砕により微粒化し、これに必要に応じて各種クレー類タルク、炭酸カルシウム等の充填剤、ワックス類、界面活性剤などを加え、更に分子内にシリル基を含む変性PVA及び耐水化剤を加えて感熱塗液をつくり、これを支持基体上に塗布乾燥して記録層を形成せしめ、場合によつてこの記録層上に更に分子内にシリル基を含む変性PVA及び耐水化剤を含有する層を形成せしめることによつて製造することができる。この際、支持基体上に前もつて上記変性PVA及び耐水化剤を塗布し、該変性PVA及び耐水化剤を含有する層を形成させた後、上記感熱塗液を塗布することも効果的である。また分子内にシリル基を含む変性PVA及び耐水化剤を添加してない感熱塗液をつくり、これを分子内にシリル基を含む変性PVA及び耐水化剤を塗布した、または塗布してない支持基体上に塗布し、感熱発色成分層を形成し、該層上に分子内にシリル基を含む変性PVA

及び耐水化剤を付与せしめることもできる。ここで感熱発色成分層上に分子中にシリル基を含む変性PVA及び耐水化剤を付与せしめる方法としては、該変性PVAを水に分散後、場合によつては少量の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、アミン等のアルカリを加え、これに耐水化剤を加え均一な水溶液とし、これを塗布、または吹付けにより感熱発色成分層上に付与せしめる方法がある。

また上記変性PVAに未変性のPVAなど、従来公知の水溶性樹脂を少割合で併合することはさしつかえない。

上記変性PVA及び耐水化剤の使用量はこれを感熱発色成分層中にバインダーとして含有させて用いる場合は感熱発色成分100重量部に対し1~500重量部、好ましくは2~200重量部である。また感熱発色成分層上に変性PVA及び耐水化剤を付与する場合は固形分としての塗布量が0.5~5g/m<sup>2</sup>となるようにするのがよい。またこの場合の変性PVAと耐水化剤からなる塗布水

溶液の濃度は0.5~20重量%, 好ましくは2~15重量%である。

#### 作用及び発明の効果

本発明の感熱記録用シートは、著しく耐水性、耐溶剤性に優れ、更に発色性も良好なことが特徴である。このような顕著な性能が得られる理由としては詳細は不明であるが以下のように推定される。即ち、本発明において用いられる分子内にシリル基を含有する変性PVA中のシリル基に結合したアルコキシル基、アシロキシル基あるいはこれらの加水分解物であるシラノール基又はその塩が耐水化剤と反応し、乾燥されて被膜を形成する際、容易に自己縮合、架橋し、更に、前記充填剤あるいは支持基体とも反応して、水に不溶で有機溶媒に対しバリアー性の高い皮膜を形成するためと考えられる。

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが本発明はこれによつて限定されるものではない。なお実施例中特にことわりのないかぎり「部」および「部」は重量基準を表わす。

#### 実施例1

本発明例1~3としてビニルメトキシシランと酢酸ビニルとの共重合体をケン化してシリル基をビニルシラン単位として0.2モル%含有し、酢酸ビニル単位のケン化度98.5モル%、重合度1750の分子内にシリル基を含む変性PVAを得た。この変性PVAを水に溶解し15%水溶液を調製した。これをA液とする。

次いでクリスタルバイオレットラクトン8部、タルク25部、ステアリン酸アミド15部および少量の分散剤と水を加えて30%溶液としたものをB液とする。

また別にビスフェノールA25部、タルク25部および少量の分散剤と水を加えて30%溶液を調製し、これをC液とする。このB液とC液をそれぞれ別々にペイントシーカーに入れガラスビーズ5mmφを用いて粉砕、分散した後、B液30部とC液30部を混合し、その溶液にA液30部を加え、次いで3種の耐水化剤を固形分換算で変性PVAに対し20%の割合で添加して感熱塗液

を調製した。

比較例1として分子内にシリル基を含む変性PVA15%水溶液及びB液、C液とを用いて、耐水化剤を使用しない以外は、本発明例1～3と同様にして感熱塗液を調製した。比較例2として未変性PVA(クラレポパールPVA-117)の15%水溶液及び耐水化剤として40%グリオキザール水溶液を固形分換算でPVA-117に対し20%の割合で加え、その他は本発明例1～3と同様にして感熱塗液を調製した。

これらの感熱塗液を50g/m<sup>2</sup>の上質紙に乾燥後の塗工量が7g/m<sup>2</sup>になるようにワイヤーバーを用いて塗工し、50℃で乾燥した後、50℃、50kg/cm<sup>2</sup>、10m/minの条件でキャレンダーロールに3回通紙して感熱記録用シートをそれぞれ得た。

これらの感熱記録用シートを、水中に1昼夜浸漬した後、指で塗工表面をこすつて溶出する程度を5段階にて判定する耐水性のテストを行つた。結果を表-1に記す。

またこれらの感熱記録用シートを加熱発色させ

てマクベス濃度計で測定した後、市販の軟質塩化ビニル樹脂フィルムと発色面とを接触させ、荷重を乗せて45℃の恒温槽中へ2日間放置した後、発色濃度を測定して可塑剤による褪色性を比較した。結果を表-1に併記する。

表 - 1

	PVA	耐水化剤 (注1)	耐水性 (注2)	耐溶剤性(発色濃度)	
				発色直後	塩ビフィルム接触処理後
本発明例1	シリル基を含む変性PVA	(a)	5	1.45	1.44
" 2	同上	(b)	5	1.44	1.42
" 3	同上	(c)	5	1.45	1.43
比較例1	同上	—	4.0	1.41	1.30
" 2	PVA-117	(d)	2.5	1.25	1.07

(注1) 使用した耐水化剤の種類

- (a) メラミン-ホルムアルデヒド樹脂水溶液(スミレズレジンSR-613)  
 (b) 尿素-ホルムアルデヒド樹脂水溶液(スミレズレジンSR-614)  
 (c) ポリアミド-エポキシ樹脂水溶液(スミレズレジンSR-650)  
 (d) グリオキザール(40%水溶液)

(注2) 耐水性の評価は5段階法による。

- 5:極めて良好  
 4:良好  
 3:普通  
 2:不良  
 1:極めて不良

表-1に示した如く、シリル基を含む変性PVAと耐水化剤としてメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂またはポリアミド-エポキシ樹脂を用いると、上記変性PVA単独あるいはPVA-117-グリオキザール系よりも耐水性及び耐溶剤性に優れることがわかる。

#### 実施例2

本発明例4～6として、ビニルトリアセトキシシランと酢酸ビニルとの共重合体をケン化して得られるシリル基をビニルシラン単位として0.6モル%含有し、酢酸ビニル単位のケン化度99.0モル%、重合度500の変性PVAを水に溶解し、変性PVAの10%水溶液を作成した。これに実施例1で用いた3種の耐水化剤を固形分換算でPVAに対し15%加え混合溶液を調製した。

これらの混合溶液を市販のプリント用感熱紙の表面に固形分塗工量が3g/m<sup>2</sup>になるようにオーバーコートし、50℃乾燥後キャレンダー掛けを行つた。

比較例3として未変性PVA(クラレポパール



PVA-117)の10%水溶液を作製し、40%グリ  
リオキサール水溶液をPVA-117に対し固形分  
換算で15%加え、同様に感熱紙の表面にオーバ  
ーコートし、50℃で乾燥後キヤレンダー掛けを  
行つた。これらオーバーコートした感熱紙につい  
て耐水性、発色性及び塩ビ中の可塑剤による褪色  
性(耐溶剤性)を測定比較した。結果を表-2に  
記す。

オーバーコートによつてもシリル基を含む変性  
PVAと耐水化剤との併用は、耐水性、耐溶剤性  
に優れていることがわかる。

表 - 2

	PVA	耐水化剤	耐水性	耐溶剤性(発色濃度)	
				発色直後	塩ビフィルム 接触処理後
本発明例 4	シリル基を含 む変性PVA	(a)	5	1.48	1.48
" 5	同上	(b)	5	1.47	1.46
" 6	同上	(c)	5	1.47	1.45
比較例 3	PVA-117	(d)	2	1.36	0.98